

УДК 622.550.41

Василь Тамко,

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М.Литвиненка НАН України

Володимир Білецький,

доктор технічних наук, професор

Донецький національний технічний університет

Тетяна Шендрік,

доктор хімічних наук, професор,

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Ігор Швець,

кандидат хімічних наук, доцент

Донецький національний технічний університет

Олександр Красілов,

магістрант,

Донецький національний технічний університет

ВПЛИВ МЕХАНІЧНОГО ПОДРІБНЕННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ОЛЕКСАНДРІЙСЬКОГО РОДОВИЩА НА ЙОГО ПРОЛІЗ

Залучення до переробки вугілля з отриманням хімічних речовин, моторного та котельного палива, енергетичного та синтетичного газу, бездимного твердого палива, сорбентів, є важливою і актуальною проблемою. Для переробки вугілля використовують різні способи і прийоми, такі як: екстракція, піроліз, газифікація, гідрогенізація та ін. Механічна обробка вугілля може суттєво впливати на його переробку. Зокрема, механічна дія на вугілля змінює дисперсний склад отриманих порошків вугілля [1], зовнішню питому поверхню і механічну міцність [2]. В роботах [3, 4] з допомогою рентгеноструктурного аналізу показано, що диспергування вугілля приводить до порушення надмолекулярної структури, що проявляється у зменшенні ступеня упорядкування структури. При цьому знижується щільність

упаковки, зменшується частка вуглецю, упорядкованого в пакети, змінюються рентгеноструктурні параметри: збільшується міжшарова відстань, зменшується число шарів у пакеті, розмір шару і число ароматичних кілець у шарі. У роботах [5, 6] показано, що при подрібненні вугілля змінюються концентрація парамагнітних центрів (ПМЦ) і форма сигналу ЕПР. Дослідження механоподрібненого вугілля з допомогою ЕПР і ІЧ-спектроскопії підтверджують радикальний характер перетворень в органічній складовій вугілля, як результат його механічної обробки. У роботі [1] показано, що при механодиспергуванні вугілля змінюється також його функційний склад. Збільшується число фенольних гідроксилів, розриваються слабкі вуглець-кисневі, а також вуглець-вуглецеві зв'язки в аліфатичних структурах. При цьому в газову фазу виділяються продукти деструкції: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 .

Таким чином, механічна дія на вугілля повинна впливати і на його переробку в ті чи інші продукти. У роботах [7, 8] показано вплив вібраційного диспергування вугілля на процес його екстракції. Показано, що частка речовин, які екстрагуються із подрібненого вугілля, значно більша ніж із природного вугілля. При цьому змінюється також і якісний склад речовин. В роботах [1, 9] показана позитивна дія механічного диспергування бурого вугілля на вихід гумінових кислот. Показано, що із подрібненої вуглецево-лужної суміші на основі бурого вугілля Олександрійського родовища вихід гумінових кислот збільшується із 62,2 до 85,3%. Механічну обробку вугілля можна також використовувати як підготовчий етап при гідрогенізації [1, 10]. Показано, що інтенсивне подрібнення вугілля із пастоутворювачем підвищує глибину перетворень органічної складової вугілля в рідкі продукти при деструктивній гідрогенізації.

Мета роботи – вивчити вплив механічного диспергування бурого вугілля Олександрійського родовища на його піроліз.

Для досліджень використовували буре вугілля із Морозівського розрізу – із зольністю 9,8% і вологістю 20%. Механічну обробку вугілля здійснювали у вібраційному подрібнювачі типу 75Т-ДРМ Теплогірського заводу вібраційного обладнання. Перед завантаженням у подрібнювач вугілля дробилося до крупності 40 мм на лабораторній щоківій дробарці. Тривалість меха-

нохімічної активації вугілля у подрібнювачі – 3 хв. Маса проби – 100 г. Крупність одержуваного подрібненого вугілля – 100 мкм.

Піроліз досліджуваних проб вугілля проводили в автоклаві об'ємом 0,5 л. В автоклав завантажували пробу вугілля в кількості 80 г, з допомогою вакуумного насоса відкачували повітря і нагрівали до 800 °C із швидкістю 10-12 °C/хв. з наступною витримкою при 800 °C 30 хв. Парогазову суміш пропускали через систему холодильників, де її розділяли на рідкі продукти і газ. Після закінчення процесу заміряли об'єм газу, а також кількість рідких і твердих продуктів, які утворилися із проб вугілля при піролізі. Якісний і кількісний склад газової суміші вивчали з допомогою хроматографії. Вплив механічного диспергування бурого вугілля на його хімічний функційний склад вивчали з допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записані на спектрометрі "Specord-75IR", таблетки, які готували відповідно з методикою [11].

На рис.1 приведені ІЧ-спектри вихідного і подрібнено бурого вугілля. Інтерпретацію ІЧ-спектрів проводили за [12-14]. В ІЧ-спектрах вихідного і подрібненого бурого вугілля можна бачити наступні відмінності. Так, в ІЧ-спектрі вихідного вугілля присутнє дуже інтенсивне, слабоздільне поглинання в області 1750-1600 cm^{-1} , яке обумовлене коливаннями карбоксильної групи і коливаннями $\text{C}=\text{C}$ зв'язку в бензольному кільці. В ІЧ-спектрі подрібненого вугілля поглинання при 1750-1600 cm^{-1} значно звужується і зміщується в область низькохвильових чисел. Це свідчить про те, що при механічній обробці бурого вугілля значна частка карбоксильних груп змінюється при механодеструкції, яка однак не впливає на бензольні кільця (поглинання при 1600 cm^{-1}) та хіноїдні групи (поглинання при 1620 cm^{-1}). Поряд з цим, в ІЧ-спектрі подрібненого вугілля інтенсивність смуг поглинання при 2915 та 2845 cm^{-1} значно менша, ніж в ІЧ-спектрі вихідного вугілля. Це свідчить про те, що при механічній обробці вугілля відбувається також механодеструкція аліфатичних структур. Значні відмінності в ІЧ-спектрах помічено також в області 800-600 cm^{-1} , які характеризують заміщення в бензольному кільці.

Таким чином, механічна дія на буре вугілля приводить до значних змін у складі функційних груп вугілля. Такі зміни мо-

жуть значно впливати як на піроліз бурого вугілля, так і на кількісний вихід і якісний склад утворюваних при цьому продуктів.

В табл.1 приведені результати досліджень піролізу зразків із бурого вугілля. Дані табл.1 показують, що механічне стирання бурого вугілля впливає на його термодеструкцію. При цьому глибина деструкції органічної маси (ОМВ) подрібненого вугілля збільшується, в основному, за рахунок збільшення рідких речовин. Так, вихід рідких продуктів із подрібненого вугілля складає 22,3% від органічної маси вугілля, що на 5,3% (абс.), або на 31% (відн.) більше, чим їх утворюється із вихідного вугілля.

Таблиця 1. Вихід продуктів піролізу дослідних проб бурого вугілля Морозівського розрізу, при 800 °С і часу ізотермічної витримки 30 хв.

Дослідна проба	Вихід продуктів піролізу									
	рідких				газу				твердого залишку	
	%, на суху пробу	%, на ОМВ	кг/т сухої проби	кг/т ОМВ	%, на суху пробу	%, на ОМВ	м ³ /т сухої проби	м ³ /т ОМВ	%, на суху пробу	кг/т сухої проби
Вихідне буре вугілля, після подрібнення на щоківній дробарці	15,6	17,4	156	174	26,9	29,9	220	245	57,3	573
Буре вугілля, після стирання	20,1	22,3	201	223	26,6	29,6	256	285	53,4	533

Кількість ОМВ, яка при піролізі перетворюється на газ, практично однакова як для вихідного, так і для подрібненого вугілля і складає близько 30%. Проте, об'єм газу, який утворю-

ється із подрібненого вугілля, більший, ніж із вихідного. В перерахунку на 1 т органічної маси вугілля, об'єм газової суміші, який може утворитися при піролізі подрібненого вугілля, складає 285 м³, що на 40 м³ або на 16% більше, чим при тих же умовах із вихідного вугілля.

Виходячи з цього можна припустити, що механічна активація бурого вугілля справляє вплив і на якісний склад газової суміші, яка утворюється при його піролізі.

Таблиця 2. Якісний склад газових сумішей піролізу дослідних проб бурого вугілля при 800 °С і $\tau = 30$ хв.)

Дослідна проба	Склад газових сумішей							
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Вихідне буре вугілля після подрібнення на щоківній дробарці	3,7	12,1	44,2	25,0	7,0	-	4,0	4,0
Буре вугілля після стирання	14,2	17,0	30,4	22,5	6,1	3,4	3,1	3,5

В табл.2 приведені результати досліджень якісного складу газових сумішей, які утворюються при піролізі дослідних проб бурого вугілля. Дані табл.2 показують, що механічне стирання бурого вугілля впливає на якісний склад газу піролізу. Так, в газовій суміші із подрібненого вугілля збільшується кількість водню та монооксиду вуглецю, а кількість діоксиду водню та вуглеводнів зменшується. Поряд з цим, в газовій суміші з'являються ненасичені вуглеводні (C₂H₂).

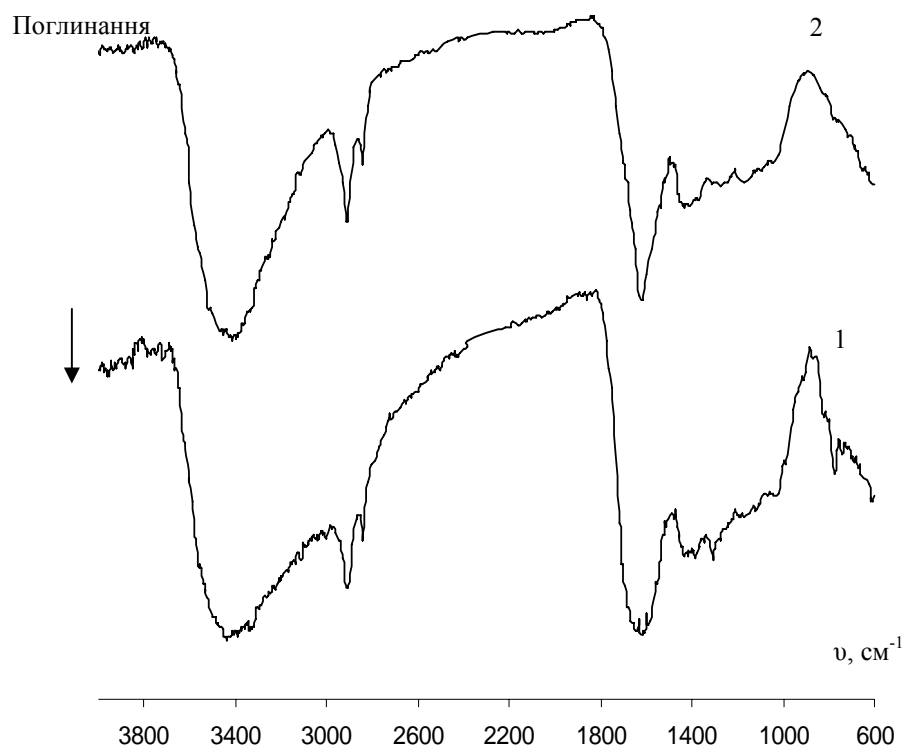


Рис. – ІЧ-спектри проб вихідного та подрібненого вугілля:

- 1 – вихідне вугілля;
- 2 – подрібнене вугілля

Таким чином, тонке подрібнення бурого вугілля приводить до змін його функціонально-групового складу, а саме до зменшення карбоксильних, карбонільних і аліфатичних груп. Ці зміни, в свою чергу, впливають на процес піролізу вугілля, що проявляється в кількісному виході і якісному складі продуктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
2. Лебедев В.В., Головин Г.С., Чередкова К.И. // Химия твердого топлива, 1978, 5, 43-44.
3. Кирда В.С., Хренкова Т.М., Кричко И.Б. // Химия твердого топлива, 1983, 6, 45-52.
4. Лебедев В.В., Кирда В.С., Хренкова Т.М. // Химия твердого топлива, 1983, 5, 134-139.
5. Саранчук В.И., Рекун В.В., Пащенко Л.В. // Химия твердого топлива, 1981, 1, 99-103.
6. Думбай И.Н., Кулебакин В.Г., Гирина Л.В. // Тезисы докл. VIII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Таллин, 1981. – С.177.
7. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. Химия твердого топлива, 1988, 6, 49-54.
8. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. Химия твердого топлива, 1989, 2, 39-47.
9. Гирина Л.В., Думбай И.Н., Дуленко В.И. // Химия твердого топлива, 1985, 6, 59-65.
10. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. // Химия твердого топлива, 1989, 4, 85-90.
11. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 184 с.
12. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 279 с.
13. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
14. Орлов Д.С., Осипова Н.К. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ, 1988. – 90 с.